

3.W1909-02

FINELY POROUS POLYETHYLENE MEMBRANE

Patent number: JP11130899
Publication date: 1999-05-18
Inventor: YAMAMIZU TAKAFUMI; HOJUYAMA IZUMI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: **B01D71/26; C08J9/26; H01M2/16; B01D71/00;**
C08J9/00; H01M2/16; (IPC1-7): C08J9/26; B01D71/26;
C08J9/26; H01M2/16; C08L23/06
- european:
Application number: JP19970294094 19971027
Priority number(s): JP19970294094 19971027

[Report a data error here](#)**Abstract of JP11130899**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject finely porous membrane that is useful as a separator for high-performance lithium-ion secondary battery by simultaneously satisfying three specific properties of the membrane. **SOLUTION:** This finely porous membrane is the one made of polyethylene that has a piercing strength of ≥ 600 g, a pore diameter coefficient of ≥ 5 and the pore-clotting temperature of ≤ 139 deg.C. The pore diameter coefficient is calculated from the formula: pore diameter coefficient = (membrane thickness in μm)/(25 in μm /(porosity in %)/(air permeability in s) $\times 10^5$). In the production of this finely porous membrane, a high-density polyethylene mixture containing a linearly copolymerized polyethylene is kneaded with a plasticizer, extruded into sheets and solidified by cooling to prepare sheets. Then, the resultant sheet is oriented at least one time in at least one direction, further oriented in at least one direction at least one time to form the objective membrane. The resultant finely porous membrane is useful as a separator for lithium ion secondary battery.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-130899

(43)公開日 平成11年(1999)5月18日

(51) Int.Cl.⁸
 C 0 8 J 9/26
 CES
 B 0 1 D 71/26
 H 0 1 M 2/16
 // C 0 8 L 23:06

識別記号
 1 0 2
 CES

F I
 C 0 8 J 9/26
 B 0 1 D 71/26
 H 0 1 M 2/16

1 0 2
 CES

P

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-294094

(22)出願日 平成9年(1997)10月27日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山水 孝文
 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
 株式会社内

(72)発明者 宝珠山 和泉
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリエチレン微多孔膜

(57)【要約】

【課題】 高性能リチウムイオン二次電池用セパレータとして必要な強度、孔構造、および低い孔閉塞温度を有するポリエチレン微多孔膜を提供する。

【解決手段】 突刺強度が600g以上、孔径係数が5以上、孔閉塞温度が139°C以下の物性を有するポリエチレン微多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 突刺強度が600g以上であり、
 (b) 下記式で示される孔径係数が5以上であり、
 (c) 孔閉塞温度が139°C以下であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

$$\text{孔径係数} = (\text{膜厚}(\mu\text{m}) / 25(\mu\text{m}) / \text{気孔率}(\%)) / \text{透気度}(s) \times 10^5$$

【請求項2】 請求項1記載のポリエチレン微多孔膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエチレン微多孔膜、およびそれからなるリチウムイオン二次電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 微多孔膜は、浄水器等の沪材、通気性衣料用途、電池用セパレータや電解コンデンサ用セパレータ等の材料として従来より使用してきた。近年では、特にリチウムイオン二次電池(LIBと略す)用途の需要が伸びるとともに電池の高性能化に伴いセパレータへの要求特性もかなり高いレベルが要求されるようになってきている。

【0003】 LIB用セパレータとして備えるべき性質は基本的隔膜特性、電池組立性、電池性能の3項目に大きく分類される。第1番目の基本的隔膜特性はセパレータとしての必須性能であり、電子絶縁性を有すること及び電解液を含浸させることによってイオン透過性を付与できること、耐電解液性と耐酸化性を有すること、及び電池内での正極・負極間の短絡を防止すること等がある。このうち電子絶縁性及び耐電解液性と耐酸化性からポリオレフィンの微多孔膜が選定されている。また、正極・負極間の短絡防止ではピンホールや亀裂が無いことが重要であり、これらは膜の品位とも言うべき性能である。

【0004】 次に、電池組立性では、LIBの特徴として200μm程度の薄い電極層と25μm程度の膜厚しかないセパレータを積層して高速で巻き上げる捲回工程に適合するかが重要となる。この捲回工程での要求特性は、高速捲回を可能にする膜厚の均一性とたわみの少なさがあげられる。これらも膜の品位に関する性能である。また、捲回工程から電池組立全般にトータルに関わる物性として突刺強度があげられる。突刺強度と電池組立時の不良率には強い相関性があり、大きな突刺強度が求められている。

【0005】 最後の電池性能では多くの項目がリストアップされるが、大きく三分野に分類すれば、大電流での放電性能や低温での放電性能といった電流特性、サイクル性や高温保存特性といった寿命に関する特性、そして、過充電や外部・内部短絡試験といった安全性の三つの分野がある。電流特性では流れるイオンの抵抗が小さ

い、すなわち電気抵抗が小さいことが要求される。電気抵抗に関連する物性は気孔率(空孔率)や孔径であり、大気孔率・大孔径を有する膜は電気抵抗が小さくなる。寿命に関する特性では電池構造要因が大きいが、長期使用による電解液の分解物の発生とそれに伴うセパレータの目詰まりが性能低下を引き起こすことが知られている。セパレータの孔径が大きい方が目詰まりしにくいくらい一般に大きな孔径が要求される。安全性では過酷な試験条件下での電池の内部状況には不明な点が多いが、良く知られているように電池の発熱に対応して電流を遮断する孔の閉塞特性が重要であり、より低温の孔閉塞温度が求められている。

【0006】 以上、LIB用セパレータとして備えるべき性質をまとめると、素材としてポリオレフィンを使用した微多孔膜であることと製品としての高品位(ピンホールがない、亀裂がない、膜厚が均一、たるみがない)に加えて、セパレータへの要求特性として、大きな突刺強度・大きな孔構造(気孔率と孔径が大きい)・低い孔閉塞温度の三点が主要な物性であるといえる。

【0007】 従来LIB用セパレータに関して多くの提案がなされているが、その中で突刺強度、孔構造(気孔率・孔径)、孔閉塞温度の主要三物性に関して何らかの記載がある提案としては、特開平4-212265号公報、特開平5-25305号公報、特開平6-212006号公報、特開平7-29563号公報、特開平8-34873号公報、特開平8-73643号公報、特開平9-157423号公報およびWO97-20883号公報等がある。

【0008】 しかし、これらの提案は主要三物性のうちの一物性を中心に行きの値となっており、たとえ三物性を広い範囲で示す提案であっても三物性を同時に高いレベルで満たす膜は実際には存在しなかった。すなわち、低温で孔の閉塞を生じさせるためには低融点の低密度ポリエチレン又は線状共重合ポリエチレンの使用が不可欠であるが、これらのポリエチレンを使用して大きな突刺強度を持ちかつ大きな孔構造を持つ膜の実現はこれまで不可能であった。逆に高密度ポリエチレンや超高分子ポリエチレンを高倍率延伸した膜では、大きな突刺強度でかつ大きな孔構造は可能であるが低い孔閉塞温度を合わせ持つことは不可能であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高性能リチウムイオン二次電池用セパレータとして必要な三物性(大きな突刺強度、大きな孔構造、低い孔閉塞温度)を高いレベルで同時に満たす膜を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記課題を解決したものである。すなわちこの発明は、(a) 突刺強

度が600g以上であり、(b)下記式で示される孔径係数が5以上であり、(c)孔閉塞温度が139°C以下であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜である。

$$\text{【0011】孔径係数} = (\text{膜厚}(\mu\text{m}) / 25(\mu\text{m}) / \text{気孔率}(\%) / \text{透気度}(\text{s})) \times 10^5$$

ここで突刺強度は膜厚の補正や気孔率(空孔率)の補正を行わない膜当たりの突刺強度を用いる。すなわち、各膜物性はポリマー組成と製膜方法によってそれぞれ広範囲の数値が可能となるが、各物性間には一方が良ければ他方が悪くなるような取り合いの関係が生じることが多く、膜物性全体で見れば必ず得失が存在する。突刺強度では製膜時の延伸倍率を大きくすればポリマー自体の強度は増大するが、膜厚が薄くなったり気孔率が大きくなりすぎたりして膜としては突刺強度はそれほど上がらない場合が多い。これを気孔率を補正してポリエチレン当たりで算出すると見かけ上大きな突刺強度に計算されることになり、膜本来の突刺強度を反映せずに済むことになる。このため膜本来の突刺強度を用いることがその膜の実力と考えられる。

【0012】この膜本来の突刺強度はできるだけ高いことが望まれている。従来400gから500g程度の膜がセパレータとして実用化されているが、電池組み立て時の不良率をより小さくする必要から600g以上がよい。次に孔径係数であるが、これは孔径に対応する孔構造の大小を示す数値である。孔径係数が大きければ孔径に対応する膜の孔構造は大きいことになる。従来、セパレータに関して多数の提案があるが、各物性の範囲に関しては各提案によって測定法が大きく異なり、特に孔径のような膜の孔構造に関する物性値では単純な比較は不可能であった。

【0013】具体的に孔径に関しては、プルランの阻止率と〔カ〕から求める提案(特開平5-25305号公報)、電子顕微鏡による表面観察から求める提案(特開平8-34873号、WO97-20883号各公報)、ASTM F316-86に準拠した測定による提案(特開平6-212006号公報)さらに細孔を通過する気体の流れ(クヌーセン流)の理論式から気孔率と透気度を用いて計算する提案(WO97-20883号公報)等がある。このように多くの算出方法がある。これは、各発明者が従来から使用している方法を単に採用しているということもあるが、先に示した突刺強度のように各提案の膜に有利な方法を採用している場合も多い。

【0014】さて、孔径では紹介したように電子顕微鏡による方法と透過法に基づく方法があるが、電子顕微鏡による表面観察は表面の開孔状態であり平均径を示すことは本来できない。また、透過法に基づく孔径は各条件(何を透過させるのか)に大きく依存する数値とならざるを得ない。このため、孔径を定義してその数値で規定するよりも、孔構造の指標として一般的な気孔率(空孔

率)と透気度を用いた値を孔径係数として採用すれば、各膜の比較も容易となると考えられる。すなわち、WO97-20883号公報の提案にあるようにクヌーセン流から平均孔径を算出する理論式を用いて、この式に出てくる孔構造由来の係数である屈曲率(これは孔路長/膜厚に相当する)を含めた係数全体を1として、 $(1 / \text{気孔率}(\%) / 25\mu\text{m}) \times 10^5 = (\text{膜厚}(\mu\text{m}) / 25(\mu\text{m}) / \text{気孔率}(\%) / \text{透気度}(\text{s})) \times 10^5$ (ここで、 10^5 は数値を一桁にする係数)を孔径係数と考える。

【0015】この孔径係数によって、気孔率と透気度といった一般的な測定値を用いて一律に孔径をベースにした孔構造を比較できることになる。具体的な数字で孔径係数を検討すると、膜厚を $25\mu\text{m}$ として気孔率が40%の膜で透気度が500秒以下の膜、気孔率が50%の膜では透気度は400秒以下で孔径係数は5以上となる。このような孔径係数5以上で示される気孔率と透気度を有する膜は、高性能LIBで要求されるセパレータの電流特性、寿命特性を満たす孔構造を有する膜となる。

【0016】孔閉塞温度は微多孔膜の孔が熱によって閉塞する温度であり、透過性遮断温度やヒューズ温度とも言われる。その数値は測定法によって多少異なっているものの大きな差はない。このような指標で例えば特開平8-34873号公報に記載された発明を見ると、実施例での数値の幅は孔径係数では2.45(実験番号17)から10.85(実験番号11)、突刺強度では331g(実験番号15)から744g(実験番号21)、孔閉塞温度は136°C(実験番号16)から154°C(実験番号11)である。これらの値は非常に幅広いが、孔径係数が大きくかつ突刺強度が大きい膜は孔閉塞温度は高くなっている。たとえば、孔径係数が5以上で突刺強度が600g以上の実験番号は6、10、11、12の4例があるがこれらの孔閉塞温度はそれぞれ147°C、150°C、154°C、150°Cとなっている。これは10~12の実験例では原料ポリマーとして超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンを使用しており、この膜ではポリマーの融点が高く孔の閉塞温度は高い。逆に孔閉塞温度が139°C以下の実験例は3、16、17であるがこれらの膜はすべて突刺強度で600g以下である。

【0017】これらの実施例は必ずしも当該技術での実力を示すものとは言えないが、三物性を同時に高いレベル(突刺強度600g以上、孔径係数5以上、孔閉塞温度139°C以下)で満足する膜は技術的に非常に困難であったことを例示していると考えられる。発明者らはこのような技術的困難に対して、原料のポリマーの検討に加え製膜工程の検討を行い、原料ポリマーとしては線状共重合ポリエチレンを含む高密度ポリエチレン混合物が最も適しており、この混合物を用いて、以下にしめす工

程によって大きな突刺強度・大きな孔構造・低い孔閉塞温度を有するポリエチレン微多孔膜を製造する方法を見出し、本発明をなすに至った。

【0018】すなわち本発明のポリエチレン微多孔膜は、(a)ポリエチレン混合物と可塑剤からなる組成物を溶融混練し、押し出して冷却固化させシート状に成形する工程、(b)少なくとも1軸方向に少なくとも1回延伸を行う工程、(c)可塑剤を抽出する工程、(d)少なくとも1軸方向に少なくとも1回延伸を行う工程、をこの順に含む工程によって成膜される。

【0019】原料のポリエチレンは線状共重合ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が好ましい。線状共重合ポリエチレンでは、プロピレンまたはブチレン単位を含有する線状共重合ポリエチレン(C3、C4コポリマーという)が好ましい。C3とC4ではC3がより好ましい。線状共重合ポリエチレンのメルトインデックス(MI)は0.1未満、好ましくは0.07未満、さらに好ましくは0.05未満である。C3およびC4コポリマーのプロピレンまたはブチレン単位含量は、エチレン単位に対して0.1~4モル%、好ましくは0.2~3モル%、さらに好ましくは0.5~2モル%である。この結果C3およびC4コポリマーの密度は0.85~0.97、好ましくは0.90~0.96、さらに好ましくは0.92~0.95となる。プロピレンまたはブチレン単位含量が多く密度が低すぎると大きな孔構造ができず、プロピレンまたはブチレン含量が少なく密度が高すぎると孔閉塞温度が低くならない。

【0020】線状共重合ポリエチレンと混合する高密度ポリエチレンの重量平均分子量は、10万~400万、好ましくは20万~100万、さらに好ましくは25万~70万である。混合物中にしめる線状共重合ポリエチレンの割合は、1~80%、好ましくは5~70%、さらに好ましくは10~60%である。線状共重合ポリエチレンの割合が1%より小さいと十分に低い孔閉塞温度を得ることが難しく、割合が大きいと大きな孔構造ができない。

【0021】混合物の重量平均分子量は、20万~70万、好ましくは25万~70万、さらに好ましくは25万~50万である。分子量が低すぎると強度が低くなり、高分子量では加工性が悪くなる。本発明において使用する可塑剤としては、ポリエチレンと混合した際にポリエチレンの融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発溶媒であればよい。例えば、流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素類、フタル酸ジオクチルやフタル酸ジブチル等のエステル類、オレイルアルコールやステアリルアルコール等の高級アルコールが挙げられる。可塑剤の前記混合物に占める重量割合は、30~80%、好ましくは40~70%である。

【0022】本発明において使用する抽出溶媒は、ポリエチレンに対して貧溶媒でありかつ可塑剤に対して良溶

媒であり、沸点が原料ポリエチレンの融点よりも低いことが望ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン等ハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや2-ブタノン等のケトン類が挙げられる。

【0023】本発明の製造方法においては、可塑剤の抽出前に少なくとも1軸方向に少なくとも1回の延伸操作を行う(抽出前延伸)。この抽出前延伸では可塑剤が微多孔膜の孔内部、結晶間隙、及び非晶部に分散された状態で延伸が行われるので可塑剤の可塑化効果により延伸性が良くなるとともに、膜の孔量の増大を抑制する効果がある。このため高倍率延伸が実現できポリマーの配向度が大きくなり高強度化が可能となる。延伸温度は、使用したポリエチレン混合物の融点以下、好ましくは融点より5°C~50°C低い温度がよい。延伸倍率は1軸方向の倍率で好ましくは2~20倍、さらに好ましくは4~10倍、また、2軸方向の面積倍率で好ましくは2~400倍、さらに好ましくは4~100倍である。

【0024】また、可塑剤の抽出後さらに少なくとも1軸方向に少なくとも1回延伸操作を行う(抽出後延伸)。この抽出後延伸では、可塑剤を除去した状態で延伸するので延伸に伴ってポリマー界面の破壊が支配的に生じ、微多孔膜の気孔率を増大させる効果がある。ここで、抽出前延伸を行わずに抽出後延伸のみを行うと、気孔率の過度の増大を来たし、膜としては低強度となる。延伸温度は、使用したポリエチレン混合物の融点以下、好ましくは融点より5°C~50°C低い温度がよい。抽出後延伸の延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、1軸方向の倍率で5倍以内、2軸方向の面積倍率で20倍以内が好ましい。抽出後延伸の後、熱緩和等の熱処理による熱収縮力の除去を行うこともできる。

【0025】すなわち、適した線状共重合ポリエチレンと高密度ポリエチレンからなる適度な分子量の混合物を用い、成膜工程において抽出前延伸と抽出後延伸を施すことによって、これまでに存在しなかった高強度・大きな孔構造かつ低い孔閉塞温度を有する微多孔膜が可能となった。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所製PEACOCK No. 25)

(2) 気孔率

20cm角の試料を用意し、その試料体積(cm³)と重量(g)を測定し、得られた結果から次式を用いて気孔率(%)を計算した。

【0027】気孔率= {1 - (重量/樹脂密度) / 試料体積} × 100

(3) 透気度

J I S P - 8 1 1 7 に準拠しガーレー式透気度計にて測定。

(4) 突刺強度

圧縮試験機(カトーテック製K E S - G 5)を用いて、先端の曲率半径0.5mmの針を用いて突刺速度2mm/sで突刺試験を行い、最大突刺荷重(g)を突刺強度(g)とした。

(5) 孔径係数

膜厚(μm)、気孔率(%)、透気度(s)を用いて次式を用いて算出。

【0028】孔径係数=(膜厚/25/気孔率/透気度) × 10⁵

(6) 孔閉塞温度

厚さ10μmのNi箔を2枚(A, B)用意し、一方のNi箔Aを縦15mm、横10mmの長方形部分を残してテフロンテープでマスキングするとともに、他方のNi箔Bには測定試料のセパレータを置き、セパレータの両端をテフロンテープで固定した。このNi箔Bを電解液(1M LiBF₄/プロピレンカーボネート溶液)に浸漬してセパレータに電解液を含浸させた後、Ni箔A, Bを張り合わせ2枚のガラス板で両側を押さえた。このようにして作成したNi箔電極を25°Cのオーブンに入れ180°Cまで2°C/minで昇温した。この際のインピーダンス変化を1V、1kHzの条件下で測定した。この測定においてインピーダンスが1000Ωに達した温度を孔閉塞温度とした。

(7) コモノマー単位含量

¹³C-NMRスペクトルにおいて、コモノマー単位由来のシグナル強度の積分値のモル換算量(A)を、(A)とエチレン単位由来のシグナル強度の積分値のモル換算量(B)との和で除して得られた商に100を乗じることにより、コモノマー単位含量(mol%)を求める。

【0029】

【実施例1】M I O . 1 未満、H M I (荷重21.6kg、オリフィス径3mm) 3.5、重量平均分子量42万のC3コポリマー(密度0.930、プロピレン単位含量1.8モル%)を10重量部及び重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン(密度0.956、コモノマー単位含量0.0%)90重量部及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3重量部をヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドし、35mm二軸押出機に

投入した。さらに、押出機に流動パラフィン(37.78°Cにおける動粘度75.9cST)を注入して200°Cで溶融混練し、コートハンガーダイを経て表面温度40°Cに制御された冷却ロール上に押出キャストすることにより、厚み1.8mmのシートを得た。ここで組成物の比率は、ポリエチレン混合物45重量部に対して、流動パラフィン55重量部となるよう調節した。

【0030】得られたシートを同時2軸テンター延伸機を用いて抽出前延伸し、続いて塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後付着した塩化メチレンを乾燥除去した。さらに、テンター延伸機を用いて幅方向に抽出後延伸した。成形条件を表1に、得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。なお、表1の抽出後延伸での延伸倍率は最大延伸倍率であり、最終倍率は延伸終了時の延伸倍率を示す。

【0031】

【実施例2】成形条件を表1に記載した内容に変更したこと以外は、実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0032】

【実施例3】M I O . 1 未満、H M I (荷重21.6kg、オリフィス径3mm) 3.1、重量平均分子量48万のC3コポリマー(密度0.933、プロピレン単位含量1.6モル%)を30重量部及び重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン(密度0.956、コモノマー単位含量0.0%)を70重量部を使用したこと、及び成形条件を表1に記載したように変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を製造した。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0033】

【比較例1】成膜工程で抽出後延伸を行わず成膜条件を表1に記載した内容に変更したこと以外は、実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0034】

【比較例2】C3コポリマーを使用せずに重量平均分子量25万の高密度ポリエチレン(密度0.956、コモノマー単位含量0.0%)を100重量部を使用したこと及び成形条件を表1に記載したように変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエチレン微多孔膜を製造した。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
抽出前延伸法	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸
延伸温度	122°C	122°C	122°C	122°C	120°C
延伸倍率	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7
抽出後延伸法	幅方向1軸	幅方向1軸	幅方向1軸	-	幅方向1軸
延伸温度	115°C	115°C	110°C	-	115°C
延伸倍率	1.40	1.45	1.25	-	1.50
最終倍率	0.98	1.20	0.98	-	1.00

【0036】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
膜厚(μm)	25	25	27	25	24
気孔率(%)	39	47	43	38	45
透気度(秒)	410	290	470	780	300
突刺強度(g)	700	720	610	750	620
孔径保数(-)	6.3	7.3	5.3	3.4	7.1
孔閉塞温度(°C)	137	138	135	136	140

【0037】

【発明の効果】この発明によれば、高性能リチウムイオン二次電池用セパレータとして必要な三物性（大きな突

刺強度、大きな孔構造、低い孔閉塞温度）を高いレベルで同時に満たす膜が得られる。